

GRINDING COMPOSITION AND GRINDING PROCESSING**Publication number:** JP2000008024**Publication date:** 2000-01-11**Inventor:** YOSHIDA AKITOSHI; OGAWA YOSHIHISA; TANAKA HIROAKI**Applicant:** TANAKA HIROAKI**Classification:****- international:** **C09G1/02; C09K3/14; C09G1/00; C09K3/14; (IPC1-7):**
C09K3/14**- european:** C09G1/02; C09K3/14D2**Application number:** JP19980178578 19980625**Priority number(s):** JP19980178578 19980625**Also published as:**

EP0967259 (A)

Report a data error he**Abstract of JP2000008024**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a grinding composition for carrying out the grinding processing of the surface of a semiconductor substrate such as a silicon wafer, and further to provide a method for preparing the grinding composition, and a grinding processing method by using the grinding composition

SOLUTION: This grinding composition is a buffer solution consisting of a colloid solution containing 1-15 wt.% silicon oxide particles having 8-500 nm average primary particle diameter, and having a buffer action among the pH 8.7-10.6. The grinding composition preferably has ≥ 25 mS/m conductivity per 1 wt.% silicon oxide at 25 deg.C, and contains no environmental pollutant such as an amine in the components. The grinding processing method of the surface of a semiconductor substrate such as a silicon wafer comprises using the grinding composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-8024

(P2000-8024A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)IntCl.

C 0 9 K 3/14

識別記号

5 5 0

F I

C 0 9 K 3/14

テマコード(参考)

5 5 0 D

5 5 0 E

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-178578

(22)出願日 平成10年6月25日(1998.6.25)

(71)出願人 598055286

田中 弘明

千葉県習志野市谷津3-1-17-903

(72)発明者 吉田 明利

千葉県千葉市中央区矢作町991-176

(72)発明者 小川 佳久

千葉県千葉市中央区鶴沢町11-6

(72)発明者 田中 弘明

千葉県習志野市谷津3-1-17-903

(74)代理人 100089406

弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 研磨用組成物及び研磨加工方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、シリコンウェーハ等半導体基板の表面の研磨加工を行なう研磨用組成物および該研磨用組成物の調整方法、および該研磨用組成物を用いた研磨加工方法に関する。

【構成】平均一次粒子径が8～500nmである酸化珪素粒子を1～15重量%含むコロイド溶液からなり、pH8.7～10.6の間で緩衝作用を有する緩衝溶液であることを特徴とする研磨用組成物、好ましくは25℃における導電率が、酸化珪素1重量%あたり25mS/m以上でありその成分中にアミン等環境汚染物質を含まない研磨用組成物を提供する。更に、その研磨用組成物を使用したシリコンウェーハ等半導体基板の表面の研磨加工方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】平均一次粒子径が 8～500 nm の酸化珪素粒子を 1～15 重量%含むコロイドからなり、該コロイド溶液が、25℃における酸解離定数の逆数の対数値が 8.0～12.0 の弱酸及び、アルカリ金属の水酸化物もしくは、アンモニアの組合わせによって、pH 8.7～10.6 の間で緩衝作用を持たせるようにしたことを特徴とする研磨用組成物。

【請求項 2】25℃における導電率が、酸化珪素 1 重量%あたり 25 mS/m 以上であることを特徴とする請求項第 1 項記載の研磨用組成物。

【請求項 3】溶液の濃度を高くするかあるいは無機塩類を添加することにより、25℃における導電率が、酸化珪素 1 重量%あたり 25 mS/m 以上である請求項第 2 項記載の研磨用組成物を調整する方法。

【請求項 4】平均一次粒子径が 8～500 nm の酸化珪素粒子を 15～65 重量%含むコロイド状溶液からなり、該コロイド溶液が、25℃における酸解離定数の逆数の対数値が 8.0～12.0 の弱酸及び、アルカリ金属の水酸化物もしくは、アンモニアの組合わせのもの 20 を添加することによって pH の緩衝作用を有する緩衝溶液としたものを、水、有機溶剤、塩類を含んだ溶液あるいはその混合物で希釈することを特徴とする請求項第 1 項記載の研磨用組成物の調整方法。

【請求項 5】上下両面あるいは片面に、合成樹脂発泡体、合成皮革あるいは不織布等からなるポリッシャーを貼付した回転可能な定盤を有する研磨加工機に、工作物であるシリコンウェーハ等を載置押圧し、請求項第 1 項ないし請求項第 3 項に記載の研磨用組成物を供給しつつ、前記定盤及び工作物の双方あるいはその一方を回転 30 することにより、前記工作物の研磨加工を行なう方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、シリコンウェーハあるいは化合物ウェーハ等よりなる半導体基板の表面の研磨加工を行なう研磨用組成物であって、環境汚染が少なくかつ金属に対する腐食性の少ない研磨用組成物および該研磨用組成物の調整方法、更には該研磨用組成物を用いた研磨加工方法に関する。更に詳しくは、緩衝作用を有し導電率が大きくアミン類を含有しない研磨用組成物に係わる。

【0002】

【従来技術】従来、シリコンウェーハあるいは化合物ウェーハ等よりなる半導体基板の工作物（以下ウェーハ等と略記する）の表面の研磨加工を行なう研磨用組成物としては酸化珪素またはその水和物をコロイド状に分散した懸濁液、所謂コロイダルシリカが研磨剤として使用され、加工に際しては合成樹脂発泡体あるいはスウェード調合成皮革等よりなるポリッシャーを展張した定盤上に工作物を載置し、押圧回転しつつ前記研磨用組成物溶液 50

を定量的に供給しながら加工を行なう方法が一般的である。ここでいう研磨加工とは、ラッピング、エッチング等の前加工を行なったウェーハ等を、最終的な鏡面に仕上げるためのプレポリッシングあるいはポリッシング工程およびデバイス基板の CMP 研磨工程を指すものである。

【0003】上述のプレポリッシング加工には上下に不織布を貼付した定盤を配した両面加工機が一般的に使用され、またポリッシング加工には不織布またはやや軟質なスウェード調合成皮革等よりなるポリッシャーを片面に配した片面加工機が使用される。CMP 加工には、やや硬質の合成樹脂発泡体よりなるポリッシャーを片面に配した片面加工機が使用される。加工においては上記の加工機にアルカリ成分を含みかつ酸化珪素の微細粉を含んだ研磨用組成物溶液を供給しつつ、工作物であるシリコンウェーハ等を押圧回転して行なうものである。

【0004】研磨用組成物としては、例えば米国特許第 3,328,141 号公報に示されているように、アルカリ成分を含んだ溶液に微細なコロイド状酸化珪素粒子を分散した溶液が使用される。この加工は、その前工程までの、例えばダイヤモンド砥石を使用したり、あるいは硬質なアルミナ系砥粒を用いた所謂機械的な加工とは異なるものであって、その成分であるアルカリの化学的作用、具体的にはシリコンウェーハ等工作物に対する浸蝕性を応用したものである。すなわち、アルカリの腐食性により、ウェーハ等工作物表面に薄い軟質の浸蝕層が形成される。その薄層を微細なコロイド状酸化珪素粒子の機械的作用により除去してゆくことにより加工を行なうものであって、一般的にメカノケミカル加工と称せられる方法である。研磨用組成物溶液の pH は、溶液が持つアルカリ成分の化学的作用により加工が進むのであるから、7 以上のアルカリ性領域になければならない。すなわち pH 値が 7 の中性を示す数値に近くなるにつれその化学作用の力は弱くなり、研磨加工速度は遅くなるしまた、14 に近い強アルカリ領域になるに従ってその力は強くなり研磨加工速度は速くなる。

【0005】従って、このような加工においては、研磨用組成物溶液の性質が極めて重要なファクターとなる。即ち、工作物表面はアルカリ成分によって浸蝕され薄層が形成されるのであり、その性状や性質、具体的にはその厚さ硬度等は使用する研磨用組成物溶液の性質、特に電気化学的性質に影響されることが極めて大であるため、その電気化学的性質具体的には pH が安定した範囲にあることが大変重要である。もしこの pH が、熱、外気との接触、あるいは外部からの混入物等による外的条件によって容易に変化するようであれば、前述の浸蝕層の深さ、浸蝕の速度、均一性、除去のし易さ等が微妙に変化し精密かつ均質な加工を期待することはできない。また、前記浸蝕層は、研磨用組成物中に研磨剤として含有されるコロイド状酸化珪素粒子の機械的作用によって

除去されるのであるから、その粒子は適度なサイズを有し、容易に破壊したり、あるいは高次に凝集してゲル化したりするものであってはならない。すなわち、酸化珪素粒子は、アルカリにより形成された浸蝕層を機械的作用により効果的に除去してゆくものである。従って、除去後の新しい鏡面に何らかの影響を与えるようなものであってはならないのである。

【0006】従来より様々な研磨組成物がウェーハ等の研磨剤として提案されている。たとえば、米国特許第 3、170、273 号公報では、シリカゾル及びシリカゲルが研磨剤として提案されている。さらに米国特許第 3、328、141 号公報では、該懸濁液の pH を 10.5~12.5 の範囲内にすることにより、研磨速度が増大する事が開示されている。特開平 2-158684 号公報には、水、コロイダルシリカ、分子量 10 万以上の水溶性高分子、水溶性塩類からなる研磨用組成物が開示されている。これら開示されている方法は、アルカリ性の母液にコロイダルシリカあるいはシリカゾル等の微細粒子からなる研磨剤を分散させた基本構造の溶液に、様々な添加剤を加えることにより研磨剤の分散性を上げたり、加工力の安定性を図ったりするものであって、従来の研磨用組成物加工速度を画期的に改善するようなものではない。

【0007】基本的に、プレポリッシング、あるいはポリッシング工程は上述の研磨用組成物を用いる方法によるものであるから、一般的に加工速度が遅く生産効率に劣る上、外的条件の変化により pH が変化し易く加工の安定性に欠くことが多く、時間がかかりまた難度の高い加工方法であり、完全な方法とは言い難いものであった。しかしながら、特に近年電子回路の高集積化およびウェーハ自体の大型化に伴いシリコンウェーハ、半導体デバイス基板表面の高度な平坦化が必須となっている。さらに、生産効率を向上させるため、加工速度が速い研磨用組成物及び研磨方法が望まれている。米国特許第 4、169、337 号公報ではアミン類を研磨用組成物に添加することにより、研磨加工速度を向上させる技術が開示されている。更に特開平 5-154760 号公報では、水溶性アミンの一種であるピペラジンを、シリカゾルまたはシリカゲルのシリカ基準にて、10~80 重量%含む研磨用組成物を使用した研磨方法を開示している。しかしながら、アミン類は遷移金属元素と錯体を生成し易く、装置に使用されている金属を徐々に腐食させ、更にこの金属錯体が工作物たるシリコンウェーハ等の表面を汚染させる傾向があることも指摘されている。加えるに、一般的にアミン類は臭気が強く作業環境を悪化させるのみならず、廃水として放流する場合も、その化学的酸素要求量 (COD) が高いため放流前の排水処理に対する負荷が高いといった問題もあり、実際の使用には問題点が多く完全なものとは言い難かった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は上述の従来の研磨用組成物及び研磨方法が持つ問題点に鑑み、鋭意研究を行ない、研磨用組成物溶液として、微細な酸化珪素の粒子を含むコロイド、即ちコロイダルシリカのアルカリ性水溶液であって pH の緩衝作用を有し、かつ導電性の高い溶液を研磨用組成物溶液として用いることにより安定した高速加工が達成されることを見出し、更に安定したアルカリ性水溶液としての pH の緩衝作用を有さしめるための手段として弱酸及びアルカリ金属の水酸化物もしくはアンモニアの組合わせたものを添加することにより、環境汚染も少なく、かつ排水処理に対する負荷も少ないことを見出したものである。すなわち、本発明の目的と成す所は pH の変化が少なく、研磨加工速度が高速で安定しかつ排水処理も容易な研磨用組成物を提供すること、および該研磨用組成物を調整する方法を提供することにある。更に、本発明の他の目的はその研磨用組成物を用いた研磨加工方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、平均一次粒子径が 8~500 nm の酸化珪素粒子を 1~15 重量%含むコロイドからなり、該コロイド溶液が、25℃における酸解離定数の逆数の対数値が 8.0~12.0 の弱酸及び、アルカリ金属の水酸化物もしくは、アンモニアの組合わせによって、pH 8.7~10.6 の間で緩衝作用を持たせるようにしたことを特徴とする研磨用組成物によって達成することができる。更に、研磨用組成物の導電率を酸化珪素 1 重量%あたり 25 mS/m 以上とすることにより、高品質の研磨面を保ちながら、高速研磨が可能でかつ環境汚染が少なく、また排水処理に対する負荷も少ない研磨用組成物を得ることができる。また、この研磨用組成物は、例えば 15~65 重量%の濃厚原液を使用の都度希釈して調整することができる。

【0010】更に、本発明の他の目的は、上下両面あるいは片面に、合成樹脂発泡体、合成皮革あるいは不織布等からなるポリッシャーを貼付した回転可能な定盤を有する研磨加工機に、工作物であるシリコンウェーハ等を載置押圧し、上述の研磨用組成物を供給しつつ、前記定盤及び工作物の双方あるいはその一方を回転することにより、前記工作物の研磨加工を行なう方法により達成される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いるコロイド溶液に含まれる酸化珪素微粒子は平均一次粒子径が 8~500 nm のものであり、望ましくは、8~200 nm のものである。これらの酸化珪素の微粒子は二次凝集していても良い。平均一次粒子径が、8 nm より小さいとコロイド溶液が凝集し易く研磨用組成物としての安定性が低下する。また、平均一次粒子径が、200~500 nm の場合、研磨用組成物としての性能に影響はないが、安定した製品の製造が難しくまた、価格的にも不利である。平

均一次粒子径が、500nmを越えると、粒子がコロイド次元を外れて好ましくない。酸化珪素微粒子の濃度は、研磨加工時において1~15重量%、望ましくは、1~10重量%が良い。濃度が、1重量%以下であると研磨加工速度は低くなり実用的ではない。研磨時の酸化珪素濃度が高くなれば研磨加工速度自体は増大するが、約15重量%を越えるあたりでその値は飽和値に達し、それ以上は濃度を高くした意味がなくなる。また、加工屑として発生する珪素微粉はそのまま液中に残り酸化されて酸化珪素となり液中の酸化珪素濃度を高めて行く。酸化珪素濃度が最初から高濃度であると、前述の珪素微粉が酸化したものも加わって、リサイクル液のゲル化をより早める傾向も見られコロイド溶液としての安定性に欠け、研磨用組成物溶液のリサイクル性を著しく低下せしめ好ましくない。さらにコスト的にも不利である。

【0012】本発明においては研磨用組成物のpHは8.7~10.6の範囲にあることが肝要である。pHが8.7以下であると研磨速度は著しく低下し、実用の範囲から外れる。また、pHが10.6を越えるようになると、コロイダルシリカが凝集をはじめるため研磨用組成物の安定性が低下しこれも実用の範囲から外れる。そしてまた、このpHは摩擦、熱、外気との接触あるいは他の成分との混合等、考えられる外的条件の変化により容易に変化するようなものであってはならないが、本発明においては研磨用組成物溶液自体を、外的条件の変化に対してpHの変化の幅の少ない所謂緩衝作用の強い液とすることをその必要条件とするものである。緩衝溶液を形成する弱酸は、25℃における酸解離定数(K_a)の逆数の対数値(pK_a)が8.0~12.0の範囲にあることが必要である。25℃における酸解離定数の逆数の対数値が8.0以下の場合pHを上昇させるために弱酸及び、アルカリ金属の水酸化物もしくは、アンモニアを大量に添加することが必要砥粒なる多好ましくない。25℃における酸解離定数の逆数の対数値が12.0より大きいと、pHを8.7~10.6の範囲で安定させる大きな緩衝能を持つ緩衝溶液を形成することができない。

【0013】本発明の緩衝作用を有する研磨用組成物溶液の形成に使用する弱酸の一例をあげると、硼酸($pK_a=9.24$)、炭酸($pK_a=10.33$)、磷酸($pK_a=12.35$)類及び水溶性の有機酸等があげられ、またその混合物であつてもかまわない。使用できる塩基としては、アルカリ金属の水酸化物もしくは、アンモニアあるいはその混合物をあげることができる。緩衝溶液を形成させるため、塩類、または、塩類と塩基、または、塩類と酸、で添加してもよい。本発明の肝要は、例えばアミン類等有機質を塩基成分として使用しないことにあり、基本的には前記弱酸と無機系の化合物を中心とするアルカリ金属の水酸化物もしくはアンモニアの組合わせのものをを用いることを基本にするものであつ

て、特に廃水として放流された場合の環境汚染の指針となる化学的酸素要求量(COD)の数値を著しく上げる成分であるアミン類等の有機質をほとんど含まないため、環境汚染に対しては極めて優れた組成物である。本発明の研磨用組成物の使用濃度におけるCOD値は20ppm以下である。また、一般的に不快感を伴う独特な臭気を有するアミン類を含まないため、作業環境の改善効果も著しい。更に、装置の金属部分の腐食による損耗も少ない。

【0014】本発明においては、研磨用組成物溶液の導電率を高くすることにより、研磨加工速度を著しく向上することができる。ここで言う導電率とは液中の電気の通り易さを示す数値であり、単位長あたりの電気抵抗値の逆数の数値である。本発明においては単位長あたりの導電率の数値(micro・Siemens)を酸化珪素1重量%当りに換算して数値で示される。本発明においては導電率が25mS/m/1%-SiO₂以上であれば良好な研磨加工速度が得られ、40mS/m/1%-SiO₂以上であればその傾向は更に顕著である。導電率を上昇させる方法としては、次の二方法がある。一つは緩衝溶液の濃度を濃くする方法、もう一つは塩類を添加する方法である。緩衝溶液の濃度を濃くするには、(1)弱酸と強塩基、(2)強酸と弱塩基、(3)弱酸と弱塩基、の何れかの組み合わせで、酸と塩基のモル比を変えずに濃度のみを濃くすればよい。塩類を添加する方法に用いる塩類は、酸と塩基の組み合わせにより構成されるが、酸としては、強酸、弱酸いずれであつてもかまわず、鉱酸および、有機酸が使用でき、またその混合物であつても良い。塩基としては、アルカリ金属の水酸化物、もしくはアンモニアが使用できその混合物であつてもかまわない。また、この2方法を併用してもよい。本発明で述べる緩衝溶液とは、弱酸と強塩基の組合わせで形成され、溶液の中で弱酸がイオンとして解離している状態および、一部未解離の状態が共存している溶液を示す。本発明で述べる緩衝溶液は、少量の酸または、塩基が混入してもpHの変化が少ないことが特徴である。

【0015】本発明の研磨組成物の物性を改良するため、界面活性剤、分散剤、沈降防止剤などを併用することができる。界面活性剤、分散剤、沈降防止剤としては、水溶性の有機物、無機層状化合物などがあげられる。また、本発明の研磨組成物は水溶液としているが、有機溶媒を添加してもかまわない。本発明の研磨組成物は、研磨時にコロイダルシリカ及び、塩基と添加剤と水を混合して調製してもよい。また、一般的にはコロイダルシリカとして、15~65%の高濃度の組成物を製品として調製しておき、実際の使用時に水あるいは、水と有機溶媒の混合物で希釈して使用することが多い。

【0016】

【実施例】次に実施例及び比較例をあげて本発明の研磨用組成物、およびそれを用いた研磨加工方法を具体的に

説明するが、特にこれにより限定を行なうものではない。実施例及び比較例において使用する研磨組成物は以下の方法にて調製した。使用した酸化珪素微粒子を含むコロイダルシリカは、平均一次粒子径 15 nm 濃度 30

研磨装置：スピードファム株式会社製、SH-24 型片面加工機

定盤回転数：70 RPM プレッシャープレート回転数：50 RPM

研磨布：SUBA400（ロデールニッタ社製） 面圧力：400 g/cm²

研磨組成物流量：80 ml/分 研磨時間：10 分

工作物：4 インチシリコンウェーハ（エッチング後）

研磨組成物の pH は pH メーターを用いて測定した。測定にあたっては、pH 6.86 と 9.18 の pH 標準溶液であらかじめ pH 電極の校正を行った後測定した。導電率は導電率計にて測定した。また、研磨面の評価は、集光灯下で肉眼にてヘイズ及びピットの状態を観察した。また、研磨速度は、研磨前後のシリコンウェーハの重量差より求めた。

【0017】実施例 1 および比較例 1

本実施例中の実験番号 1 及び 2 においては、上述の調製方法に準拠してコロイド状研磨用組成物の溶液を調整し、それに炭酸カリウム（K₂CO₃）及び重炭酸カリウム（KHCO₃）を表 1 に示す処方に従って添加し、本発明の研磨用組成物とした。比較のために実験番号 3 においては、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAOH）のみを加えたものを使用し、実験番号 4 において

重量%市販の製品である。このコロイダルシリカ 500 g を分取し、純水 1500 g を添加の後、攪拌しながら、酸及び塩基、塩類を添加し純水で 3000 g とした。研磨条件は以下の方法で鏡面研磨加工を実施した。

10 は、別途、市販のシリコンウェーハ用研磨剤の酸化珪素濃度を 5 重量%にまで純水で希釈したものを研磨用組成物として用いた。上述の方法にて、液を 10 回循環使用して研磨実験を行い各々の循環回数における研磨速度、pH の変化、研磨面の表面状態を測定した。その結果を表 1 に集約して示す。結果から明らかな通り、本発明の実施例である実験番号 1 及び 2 においては、液の循環使用を行っても pH の変化は比較的緩やかであり研磨速度も安定している。それに対し本発明の比較例である実験番号 3 および 4 においては、液の pH の低下が顕著でありまたそれに従い、研磨速度の低下が顕著に認められる。表面状態はいずれも良好であった。

【0018】

【表 1】

	実 施 例 1		比 較 例 1						
	実験番号1	実験番号2	実験番号3	実験番号4					
添加剤／添加量 (mol/Kg-SiO ₂)	K ₂ CO ₃ ／0.144 KHCO ₃ ／0.079	K ₂ CO ₃ ／0.288 KHCO ₃ ／0.010	TMAOH／0.005	市販研磨用組成物希釈品					
pH	10.0	10.5	10.4	10.4					
導電率＊	41	65	18	10					
実験結果	研磨速度**	pH	研磨速度	pH					
研磨液の 循環使用 回数	0	0.31	10.0	0.38	10.5	0.34	10.4	0.35	10.4
	1	0.32	9.9	0.37	10.4	0.33	9.9	0.34	10.0
	2	0.31	9.8	0.36	10.4	0.33	9.7	0.34	9.8
	3	0.31	9.8	0.36	10.3	0.33	9.6	0.35	9.7
	4	0.32	9.7	0.36	10.3	0.32	9.5	0.35	9.6
	5	0.31	9.7	0.35	10.2	0.32	9.4	0.34	9.5
	6	0.31	9.7	0.35	10.2	0.31	9.3	0.34	9.4
	7	0.30	9.6	0.35	10.1	0.31	9.2	0.35	9.3
	8	0.31	9.6	0.34	10.1	0.30	9.1	0.32	9.3
	9	0.30	9.5	0.35	10.1	0.29	9.0	0.30	9.2
10	0.29	9.5	0.35	10.0	0.29	9.0	0.29	9.1	

* mS/m/1%-SiO₂ ** μm/min

【0019】実施例2

炭酸カリウム (K₂CO₃)、重炭酸カリウム (KHCO₃)、硼酸ナトリウム (NaBO₂) さらに硫酸カリウム (K₂SO₄) を表2に示す組み合わせと量に基づいて、前記のコロイド状研磨用組成物の溶液に添加し、本発明の研磨用組成物とした。上述の方法にて各々シリコンウェーハの研磨実験を行なった。本実施例においては液の循環使用実験は行なわなかった。実験結果を表2に集約

して示す。

【0020】

【表2】

実施例 2

実験番号 5	実験番号 6	実験番号 7	実験番号 8	実験番号 9	実験番号 10	実験番号 11	実験番号 12
添加剤/添加量 (mol/Kg SiO ₂)	K ₂ CO ₃ /0.144 KHCO ₃ /0.014	K ₂ CO ₃ /0.144	K ₂ CO ₃ /0.206 KHCO ₃ /0.010	NaBO ₂ /0.144	NaBO ₂ /0.288	K ₂ CO ₃ /0.144 KHCO ₃ /0.014 K ₂ SO ₄ /0.144	K ₂ CO ₃ /0.144 KHCO ₃ /0.014 K ₂ SO ₄ /0.288
pH	10.0	10.5	10.2	10.1	10.1	10.0	10.0
導電率 *	41	65	52	25	33	70	101
研磨速度 (μm/m)	0.32	0.37	0.38	0.31	0.34	0.33	0.35
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

* mS/m/1%-SiO₂

【0021】比較例 2

実施例 2 と同様にして、添加剤の内容を表 3 に示す内容として研磨用組成物溶液を調整した。実験番号 13 のものは緩衝作用を持たせずまた、導電率も低いもの、実験番号 14～18 のものは弱酸と強塩基、強酸と弱塩基あるいは弱酸と弱塩基という組み合わせをせずに、どちらか一方の成分のみを加えた例であり、特に実験番号 14、15 はアミン類を用いたものである。実験番号 18 においては比較例 1 の実験番号 4 と同様、市販のシリコンウ

エーハ用研磨剤の酸化珪素濃度を 5 重量%にまで純水で希釈したものを研磨用組成物として用いた。実施例 2 と同様にシリコンウェーハの研磨実験を行なった。実験結果を表 3 に集約して示す。

【0022】

【表 3】

実験番号 13	実験番号 14	実験番号 15	実験番号 16	実験番号 17	実験番号 18
添加剤/添加量 (mol/Kg-SiO ₂)	なし	ジエタノール アミン/0.24	モノエタノール アミン /0.24	TMAOH/0.007	市販研磨剤 添加剤なし
pH	9.7	10.2	10.4	10.2	10.4
導電率 *	8	20	22	16	48
研磨速度 (μm/m)	0.20	0.36	0.37	0.26	0.34
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好

* mS/m/1%-SiO₂

【0023】表 2 および表 3 の結果から明らかなよう

に、本発明の範囲内にあるものは良好な研磨速度を示すが、比較例 2 に示すように単に pH のみを調整し緩衝作用が不十分なものや、導電率が 25 mS/m 以下のものは研磨速度が十分でない。また、実験例 16、17 に見られるように塩を加えることにより単に導電率を高くしたものの効果は認められない。アミン類を単独使用した実験番号 14、15 のものは、研磨速度のみから判断すれば良好な数値を示しているが、化学的酸素要求量 (COD) の数値は 200 ppm 以上と高く、アミン独特の

臭気があり作業環境悪く、装置の金属部分の腐食も見られるため本発明の目的から判断して好ましくない。

【0024】

【発明の効果】以上の説明で示される通り、本発明の研磨組成物は、平均一次粒子径が8～500nmである酸化珪素微粒子を含むコロイダルシリカと、pHが8.7～10.6の間で緩衝溶液を形成する酸及び塩基が含

まれ、研磨時のシリカ濃度を1～15重量%に調製した組成物で、研磨組成物を緩衝溶液とすること、導電率を大きくすることで、pH変化が少なく研磨速度が速い研磨組成物を形成している。本発明の研磨組成物を使いシリコンウェハー、半導体デバイス基板を研磨表面の品質を落とさず、安定に高速研磨する事が出来る。また、使用済の廃液による環境汚染も軽微なものであった。